

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 176 709
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 85109995.2

(22) Anmeldetag: 08.08.85

(51)

Int. Cl.⁴: C 08 G 12/34

C 08 G 12/42, C 08 J 5/04
//B32B17/04, C08J5/08

(30) Priorität: 17.08.84 DE 3430248

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.04.86 Patentblatt 86/15(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB SE

(71)

Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72)

Erfinder: Goeckel, Ulrich, Dr.
Leipziger Strasse 6
D-6737 Boehl-Iggelheim(DE)

(72)

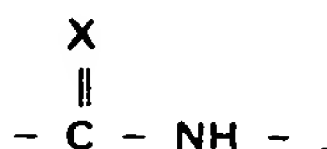
Erfinder: Neubach, Werner
Lindenberger Strasse 9
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72)

Erfinder: Etling, Hans, Dr.
Pommernstrasse 12
D-6701 Dannstadt-Schauernheim(DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von lagerstabilen, wässrigen Melamin-Formaldehydharz-Lösungen.

(57) Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von lagerstabilen konzentrierten wässrigen Lösungen von Melamin-Formaldehyd-Harzen bei deren Herstellung zusätzlich zu Melamin und Formaldehyd ein Salz der Amidosulfonsäure, eine gesättigte aliphatische Verbindung mit 1 bis 9 C-Atomen und 1 bis 2 Strukturelementen der Allgemeinen Formel



ein nicht-reduzierender Zucker und ein 1 bis 3 C-Atome enthaltendes Alkanol eingesetzt und die Polykondensation bei 70 bis 100°C und einem pH-Wert über 8 bis zu einem Kondensationsgrad geführt wird, der einen Wasserverdünnbarkeitspunkt von nicht über 10 % entspricht. Die Erfindung betrifft zudem die nach dem Verfahren hergestellten Harzlösungen und deren Verwendung als Überzugs-, Imprägnier- und Bindemittel für Faservliese.

EP 0 176 709 A1

Verfahren zur Herstellung von lagerstabilen, wäßrigen Melamin-Formaldehydharz-Lösungen

Als Überzugs-, Imprägnier- und Bindemittel werden für viele Anwendungszwecke Aminoplast-Harz-Lösungen, ggf. zusammen mit Polymer-Dispersionen, meist in wäßriger Lösung eingesetzt. Außer den häufig verwendeten Harnstoff-Formaldehyd-Kondensaten werden zunehmend auch Melamin-Formaldehyd-Kondensate verwendet, da sie den damit behandelten Substraten bessere Temperaturbeständigkeit und in manchen Fällen eine verringerte Entflammbarkeit verleihen. Für eine Reihe von Anwendungen, z.B. die Verfestigung von Faservliesen, werden die Aminoplastharze in stark verdünnter wäßriger Lösung oder Dispersion appliziert, so daß an ihre Wasserverdünnbarkeit große Ansprüche gestellt werden. Auch müssen beim praktischen Einsatz die wäßrigen Lösungen der Aminoplastharze sehr lagerstabil sein.

Zwar weisen einzelne handelsübliche Produkte die eine oder andere Anforderung, z.B. hohe Wasserverdünnbarkeit oder gute Lagerstabilität auf, doch ist bei den Produkten des Standes der Technik die Kombination aller Anforderungen, nämlich hohe Lagerstabilität, hohe Wasserverdünnbarkeit, Flammfestigkeit, verhältnismäßig hohe Konzentration der Ausgangslösungen sowie hohe Reißfestigkeit der verfestigten Vliese nicht ausreichend gegeben. So werden beispielsweise Lagerstabilität und gute Wasserverdünnbarkeit bei veretherten Melamin-Formaldehyd-Harzen erreicht, doch sind damit verfestigte Faservliese verhältnismäßig leicht entflammbar. Gut wasserverdünnbare unveretherte Melamin-Formaldehyd-Kondensate können zwar durch Sprühtrocknung zu lagerstabilen Harzpulvern verarbeitet werden, doch ist die Wiederauflösung der Pulver zeitraubend und störanfällig, z.B. wegen Klumpenbildung und Trübungen.

Zur Einstellung einer guten Lagerstabilität bei wäßrigen Melamin-Formaldehyd-Harz-Lösungen sind schon verschiedene Maßnahmen vorgeschlagen worden: So wird bei dem Verfahren der DE 1 595 368 bei der Herstellung der Harze ϵ -Caprolactam, bei dem Verfahren der DE-AS 12 10 174 p-Toluolsulfonamid und Rohrzucker, bei dem Verfahren der DE-OS 21 55 104 Bis-(β -cyanethyl)amin, bei dem Verfahren der DE-AS 12 10 173 Rohrzucker und ggf. Thioharnstoff, bei dem Verfahren der DE 1 158 705 Alkanole und Amidosulfonsäuresalze, bei dem Verfahren der DE-OS 30 48 448 Harnstoff und bei dem Verfahren der DE-AS 21 44 534 Lactame und Zucker einkondensiert. Allen diesen Verfahren ist jedoch gemeinsam, daß dabei verhältnismäßig hohe Kondensationsgrade eingestellt werden müssen, die Wasserverdünnbarkeitsschwerpunkten von mindestens 15 % entsprechen. Melamin-Formaldehyd-Harz-Lösungen derartig hoher Wasserverdünnbarkeitsschwerpunkte sind jedoch nicht als Bindemittel für Faservliese, insbesondere nicht für Faservliese aus Wd/P

beder
bort + coches
a - a. y

0176709

mineralischen Fasern, wie Glas, geeignet, da bei der Verdünnung auf praxisübliche Konzentrationen klebrige Harzbestandteile ausflocken. Senkt man jedoch bei diesen bekannten Verfahren den Kondensationsgrad, um eine bessere Wasserverdünnbarkeit zu erreichen, so sinkt dabei die Lagerstabilität der wäßrigen Lösungen stark ab.

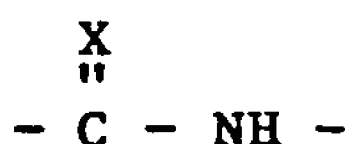
Durch eine Erhöhung des Elektrolytanteils im Polykondensat durch wasserlöslichkeitsvermittelnde anionische Gruppen kann zwar die Wasserverdünnbarkeit der Melamin-Formaldehyd-Harze verbessert werden, doch werden dann beim Einsatz der Produkte zum Verfestigen von Faservliesen Vliese erhalten, die eine unerwünscht hohe Wasserempfindlichkeit aufweisen, die ihre praktische Verwendung stark einschränkt. Eine hinreichende Lagerstabilität und Wasserverdünnbarkeit weisen zwar auch nichtmodifizierte Melamin-Formaldehyd-Harze auf, bei deren Herstellung Melamin : Formaldehyd im molaren Verhältnis von 1 : 1,5 bis 2 kondensiert wurde und die einen sehr niedrigen Feststoffgehalt von nur 30 % haben, doch treten bei derartigen Produkten hohe Fracht- und Lagerkosten auf, und die mechanischen Eigenschaften damit verfestigter mineralischer Faservliese lassen zu wünschen übrig. Die nach dem Verfahren der DE 1 144 006 durch Polykondensation von Melamin mit mehr als 3 Mol Formaldehyd je Mol Melamin unter Zusatz von Dicyandiamid, Guanidin und niederen Alkoholen, wie Methanol, hergestellten wasserlöslichen, höhermolekularen, härtbaren Harze sind zwar ausreichend mit Wasser verdünnbar, spalten aber bei ihrer Anwendung große Mengen Formaldehyd ab. Sie sind daher stark umweltbelastend und erfordern bei ihrem Einsatz einen großen Aufwand für die Beseitigung des abgegebenen Formaldehyds.

Schließlich ist es aus der DE-OS 31 40 715 bekannt, wäßrige Tränkharzlösungen eines Feststoffgehalts von mehr als 60 % herzustellen, wobei das Molverhältnis von Melamin : Formaldehyd 1 : 1,5 bis 1,8 beträgt, die eine Wasserverdünnbarkeit bei 20° von mindestens 1 : 2 aufweisen. Bei ihrer Herstellung können übliche Modifizierungsmittel mitverwendet werden, z.B. Caprolactam und Diethylenglycol. Außer mehrwertigen Alkoholen, die das Auskristallisieren von Methylolmelaminen aus den wäßrigen Lösungen verhindern sollen, können noch weitere Modifizierungsmittel, z.B. Salze der Amidosulfonsäure, eingesetzt werden und bis zu 25 % des Melamins durch andere Aminoplastbildner, wie Guanidin, Cyanamid, Dicyandiamid, Acetoguanamin, Formoguanamin und Harnstoff ersetzt werden. Die dabei erhaltenen Melamin-Formaldehyd-Harze, die zur Tränkung von Dekorpapieren eingesetzt werden sollen, weisen jedoch einen verhältnismäßig niedrigen Kondensationsgrad und unzureichende Wasserverdünnbarkeit auf.

0176709

Es wurde nun gefunden, daß man lagerstabile, wäßrige Lösungen von Melamin-Formaldehyd-Harzen eines Harzgehaltes von 50 bis 65 Gew.% durch Polykondensation von Formaldehyd und Melamin in wäßrigem Medium vorteilhaft herstellen kann, wenn man unter folgenden für sich in Unterkombinationen bekannten Bedingungen bei 70 bis 100°C und einem pH-Wert über 8 bei einem molaren Verhältnis von Melamin : Formaldehyd von 1 bis 2,0 bis 3,2 unter Zusatz von

- a) 0,025 bis 0,045 Mol je Mol Formaldehyd eines Salzes der Amidosulfonsäure,
- b) zusammen 10 bis 30 Gew.%, bezogen auf Melamin,
- bl) wenigstens 4 Gew.%, bezogen auf Melamin, einer gesättigten aliphatischen Verbindung mit 1 bis 9 C-Atomen und 1 bis 2 Strukturelementen der allgemeinen Formel



in der X für O, NH oder S steht,

- b2) wenigstens 3 Gew.%, bezogen auf Melamin, eines nicht-reduzierenden Zuckers und
- b3) wenigstens 3 Gew.%, bezogen auf die Menge an Melamin, eines 1 bis 3 C-Atome enthaltenden Alkanols,
- bis zu einem Kondensationsgrad polykondensiert, der einem Wasserverdünnbarkeitsspunkt der Harzlösung von nicht über 10 % entspricht. Bei dem neuen Verfahren erhält man Melamin-Formaldehyd-Harz-Lösungen die auch bei einem Festharzgehalt von etwa 60 % niedrige Viskosität aufweisen und sehr gut wasserverdünnbar und ausgezeichnet lagerstabil sind. Beispielsweise ändert sich der Wasserverdünnbarkeitsspunkt einer nach dem Verfahren hergestellten 55 %igen wäßrigen Lösung bei einer Lagerung von 10 Wochen von etwa 7,5 nur auf etwa 8,5 %, wobei sich die Viskosität praktisch nicht verändert und keine Trübung auftritt. Die nach dem neuen Verfahren hergestellten wäßrigen Melamin-Formaldehyd-Harz-Lösungen können auch mit Wasser eines hohen Härtegrades verdünnt werden, wobei bei einer Verdünnung auf eine Konzentration von 15 % erst nach 72 Stunden eine Trübung eintritt und bei der Verdünnung einer 8 Wochen gelagerten Harzlösung auf 15 % mit hartem Wasser eine Trübung erst nach mehr als 48 Stunden erfolgt. Dies ist ein wesentlicher Vorteil, da die verdünnten Harz-Lösungen

0176709

- auch bei Betriebsunterbrechungen lange Zeit nicht unbrauchbar werden. Die erfindungsgemäß hergestellten wäßrigen Melamin-Formaldehyd-Harz-Lösungen sind insbesondere als Überzugs-, Imprägnier- und Bindemittel für Faservliese geeignet. Die Faservliese können aus natürlichen oder synthetischen organischen Fasern, z.B. aus Polyamiden, Polyethylenglykolterephthalat, Polypropylen, Cellulose und/oder Viskose sowie insbesondere mineralischen Fasern, z.B. Gesteinswolle oder vorzugsweise Glasfasern, bestehen, wobei die Fasern die übliche Länge und Stärke aufweisen. Faservliese, insbesondere aus Glasfasern, die mit den erfindungsgemäß hergestellten Melamin-Formaldehyd-Harz-Lösungen in an sich üblicher Weise verfestigt sind, weisen eine bis zu 50 % höhere Reißfestigkeit in trockenem und naßem Zustand auf, als solche die mit herkömmlichen Melamin-Formaldehyd-Harz-Lösungen verfestigt sind. Außerdem weisen die verfestigten Vliese den Vorteil der Schwerentflammbarkeit und gute Temperaturbeständigkeit auf, so daß sie für einen breiten Anwendungsbereich mit hohen Ansprüchen eingesetzt werden können. Bei der Verfestigung der Vliese werden die nach den erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Harzlösungen im allgemeinen in einer Konzentration von 10 bis 25 Gew.% eingesetzt und durch Imprägnieren der Vliese appliziert, wobei die Vliese z.B. durch ein Bad der Tränkharze geführt und dann in an sich üblicher Weise abgequetscht oder auch mit den Harzlösungen besprüht sowie mit geschäumten Harzlösungen behandelt werden können. Die imprägnierten Vliese werden dann nach dem Trocknen bei Temperaturen von 200 bis 280°C in an sich üblicher Weise getempert, wobei die Harze aushärten.
- 25 In manchen Fällen ist es von Vorteil, den Harzlösungen übliche wäßrige Polymer-Dispersionen, z.B. auf Basis von Polyvinylacetat oder Polyacrylsäureestern oder Polymethacrylsäureestern zuzusetzen, die gegebenenfalls monoolefinisch ungesättigte Carbonsäuren, wie besonders Acrylsäure, und
- 30 gegebenenfalls deren gegebenenfalls an den Stickstoffatomen durch Methylol-Gruppen oder deren Alkylether substituierte Amide, wie N-Methylolacrylamid und -methacrylamid und N-Methoxymethylmethacrylamid einpolymerisiert enthalten können. Außerdem können zusätzlich Schutzkolloide, wie Polyvinylalkohol und/oder native Bindemittel, wie Stärke sowie ferner
- 35 übliche oberflächenaktive Stoffe und gegebenenfalls Haftvermittler sowie Katalysatoren für die Härtung, z.B. Salze des Ammoniaks oder von Aminen mit Mineralsäuren, mitverwendet werden. Geeignete Polyacrylat-Dispersionen leiten sich vorzugsweise von 2 bis 8, insbesondere 2 bis 4 C-Atome im Alkoholrest enthaltenden Acrylestern, wie besonders Ethylacrylat, n-Butyl-
- 40 acrylat und iso-Butylacrylat und 0,5 bis 5 Gew.%, bezogen auf das Polymerisat, (Meth)acrylsäure, N-Methylolmethacrylamid und geringen Acryl- oder Methacrylamid ab.

0176709

Die Herstellung der Melamin-Formaldehyd-Harz-Lösungen erfolgt in an sich bekannter Weise durch Polykondensation von Formaldehyd und Melamin in wäßriger Lösung bei Temperaturen von 70 bis 100°C und einem pH-Wert über 8, vorzugsweise zwischen 8,5 und 9,5. Der pH-Wert kann z.B. mit Alkali-

05 hydroxiden oder tert. Aminen, vorzugsweise mit Dialkylalkanolaminen wie Dimethylethanolamin, Diethylethanolamin, Dimethylpropanolamin oder Dimethylbutanolamin eingestellt werden. Formaldehyd wird im allgemeinen als wäßrige handelsübliche Lösung einer Konzentration von meist 30 bis 40 Gew.% eingesetzt. Auch feste Oligomere, wie Paraformaldehyd, können

10 verwendet werden. Melamin kann im allgemeinen in eine vorgelegte wäßrige Lösung des Formaldehyds eingetragen werden. Das molare Verhältnis von Melamin zu Formaldehyd beträgt vorzugsweise 1 : 2,4 bis 2,8. Als Salz der Amidosulfonsäure werden meist Alkalisalze, vorzugsweise das Natriumsalz, eingesetzt und bei Beginn oder während der Polykondensationsreaktion in

15 fester oder wäßrig-gelöster Form in das Reaktionsgemisch eingetragen. Die weiteren Zusatzstoffe (b1), (b2) und (b3) werden im allgemeinen dem Reaktionsansatz bei oder vor der Polykondensationsreaktion zugegeben. Als gesättigte aliphatische Verbindung (b1) mit 1 bis 9, vorzugsweise 1 bis 7 C-Atomen und 1 bis 2 Strukturelementen der allgemeinen Formel sind z.B.

20 Lactame, wie Pyrrolidon, Önanthlactam und Capryllactam sowie besonders ϵ -Caprolactam, Harnstoff, N-Methylharnstoff, Thioharnstoff, Cyanamid, Dicyandiamid, Ethyl-, Propyl- und n-Butylcarbammat und Methylglykolcarbammat sowie ferner Acetamid, Propionsäureamid, Glutarsäureamid, Ethylthiocarbamat, Semicarbazid, Thiosemicarbazid und Guanidin geeignet. Von besonderem Interesse sind ϵ -Caprolactam und/oder Acetoguanamin. Als nicht reduzierender Zucker (b2) kommt vor allem Saccharose sowie ferner Sorbit und Mannit in Frage. Als Komponente (b3) sind vor allem Methanol sowie ferner Ethanol, n-Propanol und iso-Propanol geeignet. Der Anteil an ϵ -Caprolactam und/oder Acetoguanamin liegt vorzugsweise zwischen 7 und 18 Gew.%,

25 bezogen auf die Menge an Melamin, der Anteil an Saccharose vorzugsweise zwischen 5 und 15 Gew.%, bezogen auf Melamin und der Anteil an Methanol vorzugsweise zwischen 3 und 6 Gew.%, bezogen auf die Menge an Melamin.

Das Molverhältnis von Melamin zu Formaldehyd bei dem erfindungsgemäßen

35 Verfahren ist wesentlich für die guten anwendungstechnischen Eigenschaften der Harze und ihre hervorragende Lagerstabilität. Eine Erhöhung des Formaldehyd-Anteils führt zu einer Verschlechterung der Lagerstabilität, eine Verminderung zu abnehmenden Reißfestigkeiten der mit den Harzen verfestigten Vliese. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kondensiert man

40 solange, bis der Kondensationsgrad einem Wasserverdünnbarkeitspunkt der Harzlösung (Reaktionslösung) von nicht über 10 % entspricht. Dabei ist der Wasserverdünnbarkeitspunkt PV als diejenige Konzentration Y % (Gramm je Gramm) an Harzfeststoff definiert, auf die die Harzlösung mit Wasser

0176709

- bei Raumtemperatur (20°C) verdünnt werden kann bis gerade Trübung eintritt. (Unter Wasserverdünnbarkeit A der Harzlösung versteht man die Anzahl Volumenteile Wasser, die 1 Volumenteil der Harzlösung bei Raumtemperatur gerade noch ohne Trübung aufnimmt). Der Kondensationsgrad ist
- 05 wesentlich für die hervorragenden anwendungstechnischen Eigenschaften der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Melamin-Formaldehyd-Harz-Lösungen. Besonders bevorzugt ist ein Kondensationsgrad der einem Wasserverdünnbarkeitspunkt von 5 bis 10 % entspricht. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Melamin-Formaldehyd-Harz-Lösungen
- 10 sind gut verträglich mit schwach kationischen, neutralen und anionischen, wasserlöslichen oder -dispergierbaren Amino- und/oder Phenoplastkondensaten, insbesondere mit Harnstoff-Formaldehyd-Kondensaten oder anderen Melamin-Formaldehyd-Harzen. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Harz-Lösungen ergeben verfestigte Glasfaservliese mit Reißfestigkeiten,
- 15 die mit Melamin-Formaldehyd-Harzen des Standes der Technik nicht erreicht werden und die das Festigkeitsniveau der mit Harnstoff-Formaldehyd-Harzen verfestigten Glasfaservliese erreichen, wobei jedoch die erfindungsgemäß verfestigten Vliese weniger wasserempfindlich sind. Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäß verfestigten Glasfaservliese ist
- 20 deren Schwerentflammbarkeit und Temperaturbeständigkeit.

Die in den folgenden Beispielen angegebenen Teile und Prozente beziehen sich, soweit nicht anders angegeben, auf das Gewicht. Gewichtsteile verhalten sich zu Volumenteilen wie das Kilogramm zum Liter.

25

Beispiel 1

- Zu 2000 Teilen einer 40 %igen wäßrigen Formaldehyd-Lösung gibt man 10,4 Teile Diethylethanolamin, 1225 Teile Melamin, 110 Teile Saccharose,
- 30 95 Teile ϵ -Caprolactam, 275 Teile einer wäßrigen 40 %igen Lösung des Natriumsalzes der Amidosulfonsäure sowie 102 Teile Methanol. Das Reaktionsgemisch wird dann auf 90°C erhitzt (pH 8,6) und bei dieser Temperatur kondensiert, bis eine Wasserverdünnbarkeit von 1:7,8 bei 20°C erreicht ist. Man kühlt auf Raumtemperatur ab und erhält 3788 Teile einer
- 35 59,8 %igen Harz-Lösung deren Viskosität (DIN-Becher 4, DIN 53 211) 43 DIN-Sekunden, deren Wasserverdünnbarkeitspunkt 8,2 % und deren Gehalt an freiem Formaldehyd 0,39 % betragen.

Beispiel 2

40

Zu 2000 Teilen einer 40 %igen wäßrigen Formaldehydlösung gibt man 9,8 Teile Dimethylethanolamin, 1205 Teile Melamin, 110 Teile Acetoguanamin, 90 Teile Saccharose, 262 Teile 40 %ige wäßrige Lösung des Natrium-

0176709

salzes der Amidosulfonsäure und 90 Teile Methanol. Das Reaktionsgemisch wird dann auf 90°C aufgeheizt (pH 8,6) und bei dieser Temperatur kondensiert bis eine Wasserverdünnbarkeit von 1:8,0 erreicht ist. Man läßt auf Raumtemperatur abkühlen und setzt dann 320 Teile Wasser zu. Erhalten werden 4052 Teile 55,1 %ige Harzlösung einer Viskosität von 32 DIN-Sekunden, eines Wasserverdünnbarkeitspunktes von 7,7 % und eines Gehalts an freiem Formaldehyd von 0,30 %.

Vergleichsbeispiel A

10

Man arbeitet wie in Beispiel 1 angegeben, jedoch ohne Zusatz von Methanol und kondensiert bis zu einer Wasserverdünnbarkeit von 1:7,6. Man erhält dann 3708 Teile einer 59,4 %igen Harzlösung einer Viskosität von 47 DIN-Sekunden, eines Wasserverdünnbarkeitspunktes von 9,8 % und eines Gehalts an freiem Formaldehyd von 0,39 %.

Vergleichsbeispiel B

Man arbeitet wie in Beispiel 1 angegeben, fügt jedoch anstelle des ϵ -Caprolactams zusätzlich 95 Teile Saccharose zu und kondensiert bis zu einer Wasserverdünnbarkeit von 1:7,9. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur erhält man 3782 Teile einer 59,9 %igen Harzlösung, deren Viskosität 56 DIN-Sekunden, deren Wasserverdünnbarkeitspunkt 8,8 % und deren Gehalt an freiem Formaldehyd 0,45 % betragen.

25

Vergleichsbeispiel C

Man arbeitet wie in Beispiel 1 angegeben, ersetzt jedoch die Saccharose durch zusätzliche 110 Teile Caprolactam und kondensiert bis zu einer Wasserverdünnbarkeit von 1:7,2. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur erhält man 3768 Teile einer 59,4 %igen Harzlösung, deren Viskosität 39 DIN-Sekunden, deren Wasserverdünnbarkeitspunkt 7,9 % und deren Gehalt an freiem Formaldehyd 0,33 % betragen.

Vergleichsbeispiel D

Man arbeitet wie in Beispiel 1 angegeben, fügt jedoch keine Lösung des Natriumsalzes der Amidosulfonsäure zu und kondensiert bis zu einer Wasserverdünnbarkeit von 1:7,0. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur erhält man 3522 Teile einer 62,1 %igen Harzlösung, deren Viskosität 32 DIN-Sekunden, deren Wasserverdünnbarkeitspunkt 9,7 % und deren Gehalt an freiem Formaldehyd 0,52 % betragen.

0176709

Die Eigenschaften der nach den Beispielen 1 und 2 und den Vergleichsbeispielen A bis D erhaltenen Harzlösungen sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt.

05

Tabelle 1

	Beispiel		Vergleichsbeispiel			
	1	2	A	B	C	D
Lagerstabilität bei $20 \pm 1^\circ\text{C}$ in Wochen, betreffend - Eintrübung	> 12	ca. 12	8	5	5	1
Verdünnbarkeit bis zu Wasserverdünnbarkeitspunkt 15 % 10 %	12	12	3	3	3	1
	6	6	2	2	2	1
- Wasserverdünnbarkeitspunkt 15 % > 48 Stunden	12	11	2-3	2	2	1
- Viskositätsanstieg auf 1,5-faches des Wertes wie er 24 Std. nach Herstellung vorliegt	12	12	ca. 6	ca. 4	ca. 5	nach 1 Woche nicht mehr meßbar da Kondensatausfall

0176709

Beispiel 3

94,6 Teile wäßrige Natronlauge (25 %ig), 26,5 Teile Wasser und 59 Teile Amidosulfonsäure werden vorgelegt, 1000 Teile wäßrige, 40 %ige Formaldehydlösung, 5,2 Teile Diethylethanolamin, 610 Teile Melamin, 20 Teile Dicyandiamid, 40 Teile ϵ -Caprolactam, 60 Teile Saccharose und 25 Teile Ethanol zugegeben, der Ansatz auf 90°C erhitzt und bei pH 8,7 kondensiert, bis zu einer Wasserverdünnbarkeit von 1:7,5. Nach Zugabe von 35 Teilen Wasser und Abkühlen auf Raumtemperatur werden 1984 Teile einer 58,2 %igen Harzlösung erhalten, die etwa 8 Wochen lagerstabil ist. Der Wasserverdünnbarkeitspunkt beträgt 8,2 % und die Viskosität 28 DIN-Sekunden. Das Harz eignet sich sehr gut als Bindemittel für Faservliese.

Beispiel 4

15

Zu 165 Teilen einer 40 %igen wäßrigen Lösung von Natriumamidosulfonat werden 1000 Teile wäßrige 40 %ige Formaldehydlösung, 5 Volumenteile Diethylethanolamin und 610 Teile Melamin gegeben. Anschließend gibt man 70 Teile Isobutylcarbamate, 40 Teile Sorbit und 45 Teile Methanol zu und kondensiert bei 90°C und pH 8,6 bis zu einer Wasserverdünnbarkeit von 1:7,8. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur erhält man 1906 Teile einer 58,9 %igen Harzlösung einer Viskosität von 31 DIN-Sekunden, die 7 bis 8 Wochen lagerstabil ist, einen Wasserverdünnbarkeitspunkt von 7,9 % aufweist und als Bindemittel für Glasfaservliese gut geeignet ist.

25

Beispiel 5

Zu 165 Teilen einer 40 %igen wäßrigen Lösung von Natriumamidosulfonat werden 1000 Teile wäßrige 40 %ige Formaldehydlösung, 5,4 Volumenteile Dimethyl-n-butanol und 610 Teile Melamin gegeben. Anschließend werden 45 Teile Ethylenharnstoff und 70 Teile Saccharose zugegeben. Man erhitzt auf 90°C gibt 40 Teile Methanol zu und kondensiert bei pH 8,8 bis zu einer Wasserverdünnbarkeit von 1:7,4. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur erhält man 1912 Teile einer 58,9 %igen Harzlösung eines Wasserverdünnbarkeitspunkts von 8,8 %, einer Viskosität von 29 DIN-Sekunden und einer Lagerstabilität von etwa 9 Wochen, die sich sehr gut als Glasfaservliesbindemittel eignet.

Beispiel 6

40

Man arbeitet wie in Beispiel 5 angegeben, ersetzt jedoch den Ethylenharnstoff durch die gleiche Menge Acetamid. Man erhält 1908 Teile einer 59 %igen Harzlösung eines Wasserverdünnbarkeitspunkts von 8,2 %, einer

0176709

Viskosität von 32 DIN-Sekunden und einer Lagerstabilität von 10 Wochen. Bei Ersatz des Methanols durch die gleiche Menge Isopropanol erhält man unter sonst gleichen Bedingungen eine etwa 7 Wochen lagerstabile Harzlösung. Die Harzlösungen sind sehr gut als Bindemittel für Faservliese geeignet.

Anwendungsbeispiele

Glasfaservliese eines Flächengewichts von 42 g/m^2 aus Glasfasern einer Länge von 10 bis 15 mm und eines mittleren Durchmessers von $12 \mu\text{m}$ werden in einer 20 %igen wässrigen Harzflotte derart imprägniert und anschließend in üblicher Weise zwischen Rollen abgequetscht, daß der Harzanteil, bezogen auf das Glasgewicht, 20 % beträgt. Zur Herstellung der Harzflotten werden die Melamin-Formaldehyd-Harz-Lösungen eingesetzt, die nach den Angaben der Beispiele 1 und 2 sowie der Vergleichsbeispiele A, B, C und D erhalten wurden. Weiter wurde für die Herstellung einer Harzflotte eine Lösung E eines Methanol-veretherten Melamin-Formaldehyd-Harzes eingesetzt, die nach den Angaben von Beispiel 1 der US-PS 2 715 619 hergestellt war. Die imprägnierten Glasfaservliese wurden im Trockenschrank 2 Minuten bei 200°C getrocknet und danach die Reißfestigkeiten nach DIN 52 141 in trockenem und naßem Zustand (15 Minuten Wasser von Raumtemperatur) sowie nach einer dreitägigen Lagerung bei 100 % Luftfeuchte sowie einer Lagerung von 15 min bei 80°C in Wasser bestimmt. Außerdem wurde die Entflammungstemperatur der verfestigten Vliese an $10 \times 10 \text{ cm}$ großen Stücken in einem Muffelofen eines Volumens von $17 \times 29 \times 9 \text{ cm}$ bestimmt, der auf die Entflammungstemperatur erhitzt war, wobei beobachtet wurde, ob eine spontane Entflammung erfolgt.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2: Vergleich der erfindungsgemäßen MF-Harze mit den Vergleichsharzen A, B, C, D und E

Harz	Beispiel 1	Beispiel 2	A	B	C	D	E
			ca. 30	ca. 24	ca. 24	< 12	48-72
Stabilität der Flotte (Stunden)	> 72	> 72					48-72
Reißwerte gemäß DIN 52141 (N/5 cm):							
nach Aushärtung	238	295	220	225	192	188	230
	170	172	144	120	140	140	160
nach 3 Tagen Lagerung bei 100 % Luftfeuchte	110	114	110	90	110	104	104
	85	88	82	72	86	90	90
nach 15 min in Wasser von 80°C	142	140	130	115	135	145	145
	80	81	75	75	72	80	54
Entflammungstemperatur (°C)	> 750	> 750	> 750	> 750	> 750	> 750	< 650

containing
ethers
48-72 melamine

Patentansprüche

05 1. Verfahren zur Herstellung von lagerstabilen, wäßrigen Lösungen von Melamin-Formaldehyd-Harzen eines Harzgehaltes von 50 bis 65 Gew.-% durch Polykondensation von Formaldehyd und Melamin in wäßrigen Medien, dadurch gekennzeichnet, daß man unter folgenden, für sich in Unterkombinationen bekannten Bedingungen bei 70 bis 100°C und einem pH Wert über 8 bei einem molaren Verhältnis von Melamin : Formaldehyd von 1 : 2,0 bis 3,2 unter Zusatz von

10

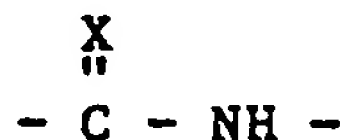
a) 0,025 bis 0,045 Mol je Mol Formaldehyd eines Salzes der Amido-sulfonsäure,

b) zusammen 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf Melamin

15

b1) wenigstens 4 Gew.-%, bezogen auf Melamin, wenigstens einer gesättigten aliphatischen Verbindung mit 1 bis 9 C-Atomen und 1 bis 2 Strukturelementen der allgemeinen Formel

20



in der X für O, NH oder S steht,

25

b2) wenigstens 3 Gew.-%, bezogen auf Melamin, eines nichtreduzierenden Zuckers und

30

b3) wenigstens 3 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Melamin, eines 1 bis 3 C-Atomen enthaltenden Alkanols

bis zu einem Kondensationsgrad polykondensiert, der einem Wasserverdünnbarkeitsspunkt der Harzlösung nicht über 10 % entspricht.

35

2. Verfahren zur Herstellung von Lösungen von Melamin-Formaldehyd-Harzen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge der Komponenten (b1) und (b2) von 10 bis 25 Gew.-%, bezogen auf Melamin beträgt.

40

3. Verfahren zur Herstellung von Lösung von Melamin-Formaldehyd-Harzen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (b1) ϵ -Caprolactam und/oder Acetoguanamin eingesetzt wird.

0176709

4. Verfahren zur Herstellung von Lösungen von Melamin-Formaldehyd-Harzen gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (b3) Methanol eingesetzt wird.
- 05 5. Lösungen von Melamin-Formaldehyd-Harzen hergestellt nach den Ansprüchen 1 bis 4.
6. Verwendung der nach den Ansprüchen 1 bis 4 hergestellten Lösungen von Melamin-Formaldehyd-Harzen als Überzugs-, Imprägnier- und Bindemittel für Faservliese.
- 10



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0176709

Nummer der Anmeldung

EP 85 10 9995

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE																	
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)														
A	DE-B-2 149 970 (CASSELLA FARBWERKE MAINKUR AG) * Spalte 2, Zeile 8 - Spalte 3, Zeile 27 *	1, 2, 5, 6	C 08 G 12/34 C 08 G 12/42 C 08 J 5/04 // B 32 B 17/04 C 08 J 5/08														
A	--- EP-A-0 077 067 (CASSELLA AG) * insgesamt; & DE - A - 31 40715 (Kat. D) *	1-3, 5, 6															
A, D	--- DE-B-1 158 705 (CASSELLA FARBWERKE MAINKUR AG) * Spalte 2, Zeile 21 - Spalte 3, Zeile 15 *	1-6															
A, D	--- DE-A-2 144 534 (CIBA-GEIGY AG) * Seite 2, Zeile 11 - Seite 6, Zeile 24 *	1-3, 5, 6	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)														
A	--- DE-A-2 254 450 (STAMICARBON N.V.) * Ansprüche; Seite 4, Zeilen 2-28; Seite 5, Zeilen 3-33 *	1-3, 5, 6	C 08 G 12/00 C 08 J 5/00														
A	--- GB-A- 919 808 (MONSANTO CHEMICAL CO.) * Seite 1, Zeile 57 - Seite 3, Zeile 4; & DE - B - 12 10173, DE - B 12 10174 (Kat. D) *	1, 2, 4-6															
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt																	
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 20-12-1985	Prüfer VAN AMSTERDAM L. J. P.														
<div>EPA Form 1503 03 82</div> <table><tr><td>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</td><td>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</td></tr><tr><td>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</td><td>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</td><td>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>A : technologischer Hintergrund</td><td></td></tr><tr><td>O : nichtschriftliche Offenbarung</td><td></td></tr><tr><td>P : Zwischenliteratur</td><td></td></tr><tr><td>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr></table>				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	A : technologischer Hintergrund		O : nichtschriftliche Offenbarung		P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist																
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument																
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument																
A : technologischer Hintergrund																	
O : nichtschriftliche Offenbarung																	
P : Zwischenliteratur																	
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument																



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0176709
Nummer der Anmeldung

EP 85 10 9995

Seite 2

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	
A	US-A-3 479 247 (MONSANTO CO.) * Spalte 1, Zeile 51 - Spalte 2, Zeile 9; Spalte 3, Zeile 43 - Spalte 4, Zeile 61 * -----	1, 2, 4-6	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 20-12-1985	Prüfer VAN AMSTERDAM L. J. P.
<div>EPA Form 1503 03/82</div> <div>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A technologischer Hintergrund O mündliche Offenbarung P Zwischenliteratur T der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</div> <div>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</div>			